

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-345238

(43)Date of publication of application : 14.12.2001

(51)Int.Cl.

H01G 9/052
B22F 1/00
B22F 3/11
B22F 5/00
B22F 9/02
C22C 27/02

(21)Application number : 2000-165104

(71)Applicant : SHOWA KYABOTTO SUPER
METAL KK

(22)Date of filing : 01.06.2000

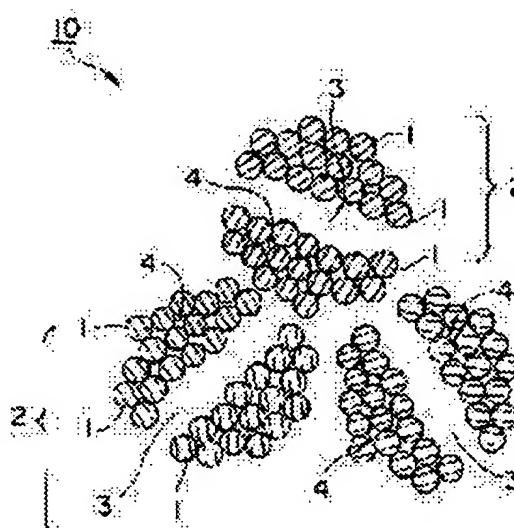
(72)Inventor : ODA YUKIO
MIZUSAKI YUJIRO

(54) NIOBIUM OR TANTALUM POWDER, ITS MANUFACTURING METHOD, AND SOLID
ELECTROLYTIC CAPACITOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a solid electrolytic capacitor having a large capacitance and a low ESR by improving the permeability of an electrolytic solution.

SOLUTION: In the electrolytic solution, niobium or tantalum powder 10 which is composed of aggregated particles of niobium or primary tantalum grains 1 and having a peak in the pore distribution measured by the mercury press-injection method within the range of 1-20 μm is used. This powder can be manufactured by adding a heat decomposable and thermally sublimable pore forming material having at least one kind of shape selected from among granular, filmy, flaky, and fibrous shapes to the primary grains 1 and removing the pore forming material through heat treatment simultaneously with the formation of the aggregated particles 2. It is also possible to use an acid-soluble material as the pore forming material and to remove the pore forming material through heat treatment and acid treatment



simultaneously with the formation of the aggregated particles 2.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-345238

(P 2 0 0 1 - 3 4 5 2 3 8 A)

(43) 公開日 平成13年12月14日 (2001. 12. 14)

(51) Int. C1.

H01G 9/052
B22F 1/00
3/11
5/00
9/02

識別記号

F I

B22F 1/00
3/11
5/00
9/02
C22C 27/02

マーク (参考)

R 4K017
Z 4K018
H
A
Z

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全7頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-165104 (P 2000-165104)

(71) 出願人 000186887

昭和キャボットスーパー・メタル株式会社
東京都港区芝公園二丁目9番5号

(22) 出願日 平成12年6月1日 (2000. 6. 1)

(72) 発明者 小田 幸男
福島県河沼郡河東町大字東長原字長谷地11
1 昭和キャボットスーパー・メタル株式会
社内

(72) 発明者 水崎 雄二郎
福島県河沼郡河東町大字東長原字長谷地11
1 昭和キャボットスーパー・メタル株式会
社内

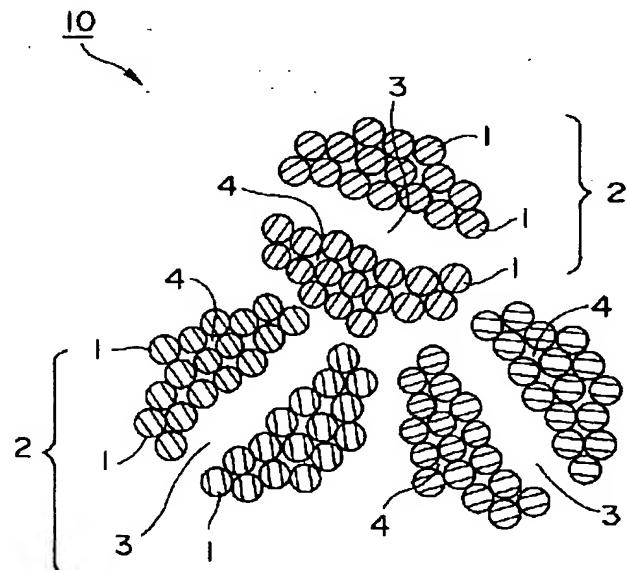
(74) 代理人 100064908
弁理士 志賀 正武 (外6名)
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ニオブまたはタンタル粉末およびその製造方法ならびに固体電解コンデンサー

(57) 【要約】

【課題】 電解質溶液の浸透性を改良し、高容量で低E
S Rな固体電解コンデンサーを提供する。

【解決手段】 ニオブまたはタンタルの一次粒子1が凝
集した凝集粒2からなり、水銀圧入法で測定した空孔分
布が $1 \sim 20 \mu\text{m}$ の範囲内にピークを有するニオブまたは
タンタル粉末10を使用する。この粉末は、ニオブまたは
タンタルの一次粒子1に、熱分解性または熱昇華性
であって、粒状、フィルム状、箔状、フレーク状、纖維
状うちの少なくとも1種の形状を有する空孔形成材を添
加し、ついで熱処理して空孔形成材を除去するとともに
凝集粒2を形成することによって製造できる。空孔形成
材として、酸溶解性のものを使用し、ついで熱処理およ
び酸処理して、空孔形成材を除去するとともに凝集粒2
を形成してもよい。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ニオブまたはタンタルの一次粒子が凝集した凝集粒からなり、水銀圧入法で測定した空孔分布が1～20μmの範囲内にピークを有することを特徴とするニオブまたはタンタル粉末。

【請求項2】 50～10000ppmの窒素を含有することを特徴とする請求項1に記載のニオブまたはタンタル粉末。

【請求項3】 リンまたはホウ素の少なくとも一方を含有し、それぞれの含有量が10～500ppmであることを特徴とする請求項1または2に記載のニオブまたはタンタル粉末。

【請求項4】 ニオブまたはタンタルの一次粒子に、熱分解性または熱昇華性であって、粒状、フィルム状、箔状、フレーク状、纖維状のうちの少なくとも1種の形状を有する空孔形成材を添加し、ついで熱処理して空孔形成材を除去するとともに凝集粒を形成することを特徴とするニオブまたはタンタル粉末の製造方法。

【請求項5】 ニオブまたはタンタルの一次粒子に、酸溶解性であって、粒状、フィルム状、箔状、フレーク状、纖維状のうちの少なくとも1種の形状を有する空孔形成材を添加し、ついで熱処理および酸処理して、空孔形成材を除去するとともに凝集粒を形成することを特徴とするニオブまたはタンタル粉末の製造方法。

【請求項6】 空孔形成材が、マグネシウム、マグネシウム水素化物、カルシウム、カルシウム水素化物、アルミニウムのうちの少なくとも1種であることを特徴とする請求項4または5に記載のニオブまたはタンタル粉末の製造方法。

【請求項7】 空孔形成材が、プラスチックポリマーおよび／または有機バインダーであることを特徴とする請求項4に記載のニオブまたはタンタル粉末の製造方法。

【請求項8】 空孔形成材が、直径2～6μmの粒、厚さ1～20μmのフィルムまたは箔、直径1～20μmで長さ100μm～1cmの纖維のうちの少なくとも1種であることを特徴とする請求項4ないし7のいずれかに記載のニオブまたはタンタル粉末の製造方法。

【請求項9】 空孔形成材の添加量が、ニオブまたはタンタルに対して少なくとも3体積%以上であることを特徴とする請求項4ないし8のいずれかに記載のニオブまたはタンタル粉末の製造方法。

【請求項10】 空孔率が60体積%以上であり、水銀圧入法で測定した空孔分布が0.08～0.5μmの範囲内と1～20μmの範囲内にそれぞれピークを有し、さらに、全空孔容積のうちの5体積%以上が1～20μmの空孔径を有する空孔であることを特徴とするニオブまたはタンタルの多孔質成形体。

【請求項11】 全空孔容積のうちの5体積%以上が1

～20μmの空孔径を有する空孔であることを特徴とするニオブまたはタンタルの多孔質焼結体

【請求項12】 請求項11に記載のニオブまたはタンタル多孔質焼結体からなるアノード電極を備えていることを特徴とする固体電解コンデンサー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、固体電解コンデンサーのアノード電極の形成に好適なニオブまたはタンタル粉末およびその製造方法ならびに固体電解コンデンサーに関する。

【0002】

【従来の技術】近年、電子集積回路は、より低電圧での駆動、高周波化、低ノイズ化が求められていて、固体電解コンデンサーについても、低ESR（等価直列抵抗）化、低ESL化の要求が高まっている。固体電解コンデンサーにおいて、ニオブまたはタンタルからなるアノード電極を製造するためには、大きさが40～100μm程度の凝集粒を70体積%程度の空孔が残存するようプレス成形して焼結したものに、誘電体酸化膜を形成する。ここで用いられる凝集粒は、フッ化カリウム塩を還元する方法等で得られたニオブ、タンタルの一次粒子を熱凝集させ、さらにマグネシウム等の酸素補足剤を添加して脱酸素して得られるものである。最近では、コンデンサーの高容量化を図るために、ニオブ、タンタルの一次粒子はさらに微細化できている。一次粒子がより微細化されると、このような粒子からなる成形体や焼結体の空孔も小さくなり、その結果、電解質の溶液が内部まで十分に浸透せず、ESRを小さくできないことが問題になっている。現在、実用化されている5万CV程度のニオブあるいはタンタルのアノード焼結体中の空孔径はおおよそ0.4μm程度であるが、今後、さらに高容量化・低ESR化を図るためには、空孔の微細化に伴う電解質溶液の浸透不足という問題を解決することが不可欠である。

【0003】アノード焼結体への電解質溶液の浸透性を改良するためには、いくつかの方法が提案されている。例えば、特開平9-74051号公報では、タンタル等の凝集粒に糸状に加工したポリマーを添加した混合物を成形、焼結し、焼結体にマクロな空孔を設ける方法が開示されている。また、空孔のパスを短くするために薄い焼結体を作り、硝酸マンガン溶液を含浸しやすくし、多数の焼結体を積層する方法（特開平6-252011号公報）が提案されている。さらに、成形体を形成する際のプレス圧力を小さくして、大きな空孔を残存させる方法も試みられている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、特開平9-74051号公報に開示の方法は、複数の凝集粒間に空孔が形成された焼結体であって、個々の凝集粒その

ものに空孔が形成されているものではない。したがって、複数の凝集粒間への電解質の浸透は促進されたとしても、個々の凝集粒内部への電解質の浸透性は向上しない。さらに、添加したポリマーに由来する炭素が凝集粒内に残存してしまい、コンデンサー特性に影響を与えるという問題もあった。また、特開平6-252011号公報に記載されている方法では、工程数が増加してしまう。さらに、成形体を形成する際のプレス圧力を小さくして、大きな空孔を残存させる方法では、電極線のワイヤーと成形体との接着強度が低下してしまうという問題があった。

【0005】本発明は上記事情に鑑みてなされたもので、特に容量が5万CVを超える高CVのニオブまたはタンタルのアノード焼結体を構成する個々の凝集粒に、大きな空孔を形成して、電解質溶液の浸透性を改良し、高容量で低ESRである固体電解コンデンサーを提供することを課題とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明のニオブまたはタンタル粉末は、ニオブまたはタンタルの一次粒子が凝集した凝集粒からなり、水銀圧入法で測定した空孔分布が1~20μmの範囲内にピークを有することを特徴とする。本発明のニオブまたはタンタル粉末の製造方法は、ニオブまたはタンタルの一次粒子に、熱分解性または熱昇華性であって、粒状、フィルム状、箔状、フレーク状、繊維状うちの少なくとも1種の形状を有する空孔形成材を添加し、ついで熱処理して空孔形成材を除去するとともに凝集粒を形成することを特徴とする。また、本発明のニオブまたはタンタル粉末の製造方法は、ニオブまたはタンタルの一次粒子に、酸溶解性であって、粒状、フィルム状、箔状、フレーク状、繊維状うちの少なくとも1種の形状を有する空孔形成材を添加し、ついで熱処理および酸処理して、空孔形成材を除去するとともに凝集粒を形成することを特徴とする。

【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明のニオブまたはタンタル粉末は、ニオブまたはタンタルの一次粒子が凝集した凝集粒からなる。ニオブまたはタンタルの一次粒子は、ニオブ化合物またはタンタル化合物を還元する方法等で得られるものである。ここで使用されるニオブ化合物またはタンタル化合物としては、特に制限はなくこれらの金属の化合物を使用できるが、フッ化カリウム塩、ハロゲン化物等が好ましい。フッ化カリウム塩としては、K₂TaF₇、K₂NbF₇、K₂NbF₆等が挙げられ、ハロゲン化物としては、五塩化ニオブ、低級塩化ニオブ、五塩化タンタル、低級塩化タンタル等の塩化物や、ヨウ化物、臭化物等が挙げられる。また、特にニオブ化合物としては、フッ化ニオブ酸カリウム等のフッ化ニオブ酸塩や、五酸化ニオブ等の酸化物も挙げられる。また、ニオブ化合物またはタンタル

化合物を還元する際に使用される還元剤としては、ナトリウム、マグネシウム、カルシウム等のアルカリ金属およびアルカリ土類金属およびその水素化物、すなわち水素化マグネシウム、水素化カルシウムや、水素含有ガス等の還元性の気体が挙げられる。ニオブまたはタンタルの一次粒子は、通常、KC₁-KF、KC₁-NaCl等の共晶塩からなる溶融塩中で、800~900℃で上記に例示したニオブ化合物またはタンタル化合物を還元して得られる。

10 【0008】また、本発明のニオブまたはタンタル粉末には、50~10000ppmの窒素が含まれていてよい。50~10000ppmの窒素が含まれると、ニオブまたはタンタル粉末の高温での焼結収縮率が小さくなる。その結果、焼結体をアノード電極として使用して得られたコンデンサーが、高容量になりやすく、また、漏れ電流も小さくなり、信頼性の高いコンデンサーとすることができる。さらに本発明のニオブまたはタンタル粉末は、リンまたはホウ素の少なくとも一方を含有してもよく、それぞれの含有量が10~500ppmである

20 20 ことが好ましい。リンおよび/またはホウ素を、ニオブまたはタンタルの一次粒子を凝集させる前に添加して、リンおよび/またはホウ素の存在下で熱凝集を行うと、ニオブまたはタンタルの表面積の低下を抑制できる。

【0009】図1は本発明のニオブまたはタンタル粉末10の様子を模式的に示す断面図である。本発明のニオブまたはタンタル粉末10は、上述のニオブまたはタンタルの一次粒子1が凝集した凝集粒2が集合した粉体であり、個々の凝集粒2が空孔3を有する。そして、この凝集粒2の空孔分布を水銀圧入法で測定した場合には、30 1~20μmの範囲内にピークが観測される。図1では、3個の凝集粒2を例示している。ニオブまたはタンタルの一次粒子1が凝集した凝集粒2には、一般に、一次粒子1同士の間の空隙4が存在するが、このような空隙4の大きさは、水銀圧入法で測定した場合には通常0.05~2μmの範囲である。そして、空隙4の大きさの最頻度値、すなわち空孔分布のピークは通常0.05~0.3μmである。一方、本発明のニオブまたはタンタル粉末の空孔分布を、水銀圧入法で測定した場合に認められる1~20μmのピークは、このような一次粒40 子1の間の空隙4に由来するものではなく、例えば、後述する方法によって意図的に形成された空孔3に由来するものである。そのため、本発明のニオブまたはタンタル粉末の空孔分布を水銀圧入法で測定した場合には、図2のグラフに概略的に示すように、一次粒子1同士の間の空隙4を示すピークAと、凝集粒2が有する空孔3を示すピークBが認められる。このような凝集粒2の粒子径は、通常、実質的に38~250μmの範囲に分布していて、一次粒子1のBET法による平均粒子径は通常80~500nmである。

【0010】本発明のニオブまたはタンタル粉末は、次

5
のような方法で製造することができる。ニオブ化合物またはタンタル化合物を還元して得られたニオブまたはタンタルの一次粒子粉末に、空孔形成材を添加する。ここで使用する空孔形成材は、熱処理によって分解する熱分解性のもの、熱処理によって昇華する熱昇華性のものや、酸洗浄等の酸処理で酸に溶解する酸溶解性を有するものであり、後の工程で熱処理や酸処理によって、容易に除去できるものである。空孔形成材を除去することにより空孔形成材が存在していた部分が空孔となり、このように空孔が形成されることによってこの粉末の空孔分布を水銀圧入法で測定した場合、 $1 \sim 20 \mu\text{m}$ にピークが認められるようになる。空孔形成材としては、その形状が粒状、フィルム状、箔状、フレーク状、纖維状のものあり、好ましくは、直径 $2 \sim 6 \mu\text{m}$ の粒、厚さ $1 \sim 20 \mu\text{m}$ のフィルムまたは箔、直径 $1 \sim 20 \mu\text{m}$ で長さ $100 \mu\text{m} \sim 1 \text{cm}$ の纖維のいずれか1種類以上である。また、厚さ $1 \sim 20 \mu\text{m}$ のフィルムまたは箔としては、直径が $100 \mu\text{m}$ 以上の略円形のものであることが好ましい。このような空孔形成材を使用することによって、個々の凝集粒の表面に、開口を有する空孔または凝集粒を貫通している貫通孔を効率的に形成することができる。

【0011】ついで、空孔形成材を添加したニオブまたはタンタルの一次粒子粉末を比較的粒径の大きな2次粒子とするために加熱して熱凝集させる。熱凝集は、通常、この粉末を真空中で $800 \sim 1400^\circ\text{C}$ で、 $0.5 \sim 2$ 時間加熱して行う。ここで、空孔形成材として、熱分解性を有するものが添加されている場合には、この熱凝集工程で空孔形成材は熱分解されて除去される。その結果、空孔形成材が存在していた部分には空孔が形成される。また、熱凝集の前には、粉末に振動を与えるながら、粉末全体が均一に濡れる量の水を添加する予備凝集を行うことが好ましい。この予備凝集を行うことによって、より強固な凝集粒を得ることができる。また予備凝集で添加する水に、ニオブまたはタンタルに対して $10 \sim 500 \text{ppm}$ 程度のリン、ホウ素等をあらかじめ添加しておくことによって、一次粒子の融合成長を抑え、高表面積を維持しながら熱凝集させることができる。なお、ここで加えるリンの形態としては、リン酸、六フッ化リンアンモニウム等が挙げられる。

【0012】ついで、熱凝集で得られたケーキ状の粉末を、大気中または不活性ガス中で解碎した後、マグネシウム等の還元剤を加え、粒子中の酸素と還元剤を反応させ、脱酸素を行う。脱酸素はアルゴン等の不活性ガス雰囲気中で、還元剤の融点以上、沸点以下の温度で、 $1 \sim 3$ 時間行う。そして、その後の冷却中にアルゴンガスに空気を導入してニオブまたはタンタル粉末の徐酸化安定化処理を行った後、酸処理を行って、粉末中に残留しているマグネシウム、酸化マグネシウム等の還元剤由來の物質等を除去する。ここで、先に添加した空孔形成材

が、酸溶解性を有するものである場合には、この酸処理によって空孔形成材が酸溶液中に溶解して除去される。その結果、空孔形成材が存在していた部分には空孔が形成される。

【0013】使用する空孔形成材として、熱分解性を有するプラスチックポリマーやショウノウ ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$)、ナフタリン (C_{10}H_8)、安息香酸 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$) 等の熱昇華性の有機物が挙げられる。酸溶解性の空孔形成材としてはマグネシウム、マグネシウム水素化物、カルシウム、カルシウム水素化物、アルミニウム等の酸に溶解しやすい金属および金属化合物が挙げられる。これらは空孔形成材として作用するとともに還元剤としても作用する。よって、これら空孔形成材として使用すると、熱凝集後の脱酸素において改めて還元剤を添加する必要がない。また、空孔形成材の添加量には特に制限はないが、通常、ニオブまたはタンタルに対して少なくとも3体積%以上あり、好ましくは3~20体積%である。

【0014】このような方法によって、ニオブまたはタンタルの一次粒子が凝集した凝集粒からなり、水銀圧入法で測定した空孔分布が $1 \sim 20 \mu\text{m}$ の範囲内にピークを有するニオブまたはタンタル粉末が得られる。そして、このニオブまたはタンタル粉末に、例えバインダーとして $3 \sim 5$ 重量%程度のショウノウ ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$) 等を加えてプレス成形することによって、空孔率が60体積%以上あり、水銀圧入法で測定した空孔分布が $0.08 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の範囲内と $1 \sim 20 \mu\text{m}$ の範囲内にそれぞれピークを有し、さらに、全空孔容積のうちの5体積%以上が $1 \sim 20 \mu\text{m}$ の空孔径を有する空孔であるニオブまたはタンタル成形体を製造できる。この場合、空孔分布を測定する際の成形密度は $4.5 \sim 5.0 \text{ g/cm}^3$ の範囲に設定する。また、本発明の凝集粒からなるニオブまたはタンタル粉末は、個々の凝集粒の表面における開口割合が高いため、プレス成形時における金型と凝集粒の表面との接触面積が低下し、金型の壁面と凝集粒が接触し、摩擦する壁面摩擦が小さくなる。その結果、壁面摩擦による凝集粒間の空隙の閉塞を抑制できる。

【0015】このようにして得られたニオブまたはタンタル成形体を、 $1000 \sim 1400^\circ\text{C}$ で $0.3 \sim 1$ 時間程度加熱して焼結することによって、ニオブまたはタンタル焼結体を製造できる。なお、焼結温度は、金属の種類や粉末の表面積に応じて適宜設定できる。このニオブまたはタンタル焼結体をアノード電極として使用する場合には、窒素含有金属粉末をプレス成形する前に、この粉末中にリード線を埋め込んでプレス成形し、焼結して、リード線を一体化させる。そして、これを例えば温度 $30 \sim 90^\circ\text{C}$ 、濃度 0.1 重量%程度のリン酸、硝酸等の電解溶液中で、 $40 \sim 80 \text{ mA/g}$ の電流密度で $20 \sim 60 \text{ V}$ まで昇圧して $1 \sim 3$ 時間処理し、化成酸化を

行って、固体電解コンデンサー用のアノード電極に使用する。具体的には、さらに、公知の方法で二酸化マンガン、酸化鉛や導電性高分子等の固体電解質層、グラファイト層、銀ペースト層を多孔質焼結体上に順次形成し、ついでその上に陰極端子をハンダ付けなどで接続した後、樹脂外被を形成して、固体電解コンデンサー用のアノード電極として使用する。

【0016】このようなニオブまたはタンタル粉末にあっては、ニオブまたはタンタルの一次粒子が凝集した凝集粒からなり、水銀圧入法で測定した空孔分布が $1 \sim 20 \mu\text{m}$ の範囲内にピークを有する。すなわち、個々の凝集粒自体が大きな空孔を有する。よって、この大きな空孔と、一次粒子間に存在する空隙とが互いにつながった状態となる。よって、このようなニオブまたはタンタル粉末を使用してアノード電極を形成すると、個々の凝集粒内部全体にも電解質が浸透しやすくなるため、高容量で低ESRである固体電解コンデンサーが得られる。また、このようなニオブまたはタンタル粉末は、ニオブまたはタンタルの一次粒子に、熱分解性であって、粒状、フィルム状、箔状、フレーク状、纖維状うちの少なくとも1種の形状を有する空孔形成材を添加し、ついで熱処理して空孔形成材を除去するとともに凝集粒を形成するか、または、酸溶解性であって、粒状、フィルム状、箔状、フレーク状、纖維状うちの少なくとも1種の形状を有する空孔形成材を添加し、ついで熱処理および酸処理して、空孔形成材を除去するとともに凝集粒を形成する方法で得られる。そして、ここで行われる熱処理および酸処理は、凝集粒を製造する工程で通常実施される工程である。したがって、空孔を形成するための工程を別途必要とせず、生産性にも優れる。

【0017】

【実施例】以下、本発明を実施例を挙げて具体的に説明する。

【実施例1】50Lの反応容器に、希釈塩のフッ化カリウムと塩化カリウムを各15kg入れ、850℃まで昇温して融液とした。この融液内へ、1回あたりフッ化タンタルカリウム200gを添加し、1分後、溶解したナトリウムを58g添加し、2分間反応させた。この操作を30回繰り返した。還元反応終了後冷却し、得られた集塊を砕き、弱酸性水溶液で洗浄し、タンタル粒子を得た。さらに、フッ酸と過酸化水素を含む洗浄液で精製処理した。タンタルの還元粒子の収量は1.6kgであった。このようにして得られたタンタル粒子は下記の特性を有した。

BET比表面積 $1.8 \text{ m}^2/\text{g}$

一次粒子の平均粒子径 200 nm

見かけの平均粒径 $10 \mu\text{m}$ ($D_{50\%}$)

【0018】次に、タンタルの還元粒子100gに対し水を35cc添加し、ビーズミル中(1mmφのジルコニアビーズを使用)でミル処理し、平均粒子径が約 2μ

mになるまで解碎した。その後、水洗、ろ過して得られたタンタルのウェットケーキにショウノウのエマルジョン(濃度10wt%、エマルジョン粒子の大きさ約 $5 \mu\text{m}$)を15cc混合してスラリーとし、噴霧乾燥機で乾燥した。このようにしてショウノウ粒子を17体積%含有する平均粒子径が約 $80 \mu\text{m}$ のタンタル球状粒子を得た。この球状粒子は凝集力が弱いため真空加熱炉中で1100℃で1時間加熱しショウノウを除去するとともに、硬い凝集粒を製造した。ついで、この凝集粒にマグネシウムチップを添加して、炉内で800℃で脱酸素した。さらに安定化処理(徐酸化)をして、炉から取り出した。こうして得られた凝集粒からなる粉末の空孔分布を水銀圧入法で測定したところ、 $0.15 \mu\text{m}$ と $2.5 \mu\text{m}$ にピークが認められた。そして得られた凝集粒を成形密度が $5 \text{ g}/\text{cc}$ になるようにプレスして成形体を得た。この成形体の空孔分布を水銀圧入法で測定したところ、 $0.1 \mu\text{m}$ と $2 \mu\text{m}$ 付近にピークが認められた。また、空孔率は約70体積%であり、全空孔容積のうちの7体積%が $1 \sim 20 \mu\text{m}$ の空孔径を有する空孔であった。

【0019】【実施例2】実施例1と同様にして、タンタルの還元粒子を得た。そして、このタンタルの還元粒子100gを脱水アルコール中でビーズミル解碎した。その後、直径が $7 \mu\text{m}$ の水素化マグネシウムの粒子3gと、六フッ化リンアンモニウムの粉末20mgを添加、混合し、真空乾燥機内で50℃で乾燥しアルコール分を除いた固形物を得た。水素化マグネシウムの添加量は還元粒子に対して約20体積%であった。この固形物を真空加熱炉で800℃で1時間加熱しさらに1200℃で0.5時間熱処理した。このような操作によって、タンタル表面の酸素を除去(脱酸素)するとともに、熱凝集させた。ついで、この凝集粒を不活性ガス雰囲気中で解碎し平均径が約 $100 \mu\text{m}$ になるように粒度を調整した。さらに硝酸と過酸化水素の混酸で洗浄し、先の工程で生成した酸化マグネシウムと残存しているマグネシウムを溶解除去した。そして、さらに純水で洗浄し真空乾燥機で乾燥した。こうして得られた凝集粒からなる粉末の空孔分布を水銀圧入法で測定したところ、 $0.20 \mu\text{m}$ と $2.5 \mu\text{m}$ にピークが認められた。この凝集粒を成形密度が $4.5 \text{ g}/\text{cc}$ になるようにプレス成形して成形体を得た。得られた成形体の空孔分布を水銀圧入法で測定したところ、 $0.15 \mu\text{m}$ と $1.5 \mu\text{m}$ 付近にピークが認められた。また、空孔率は約73体積%であり、全空孔容積のうちの8体積%が $1 \sim 20 \mu\text{m}$ の空孔径を有する空孔であった。

【0020】【実施例3】実施例1と同様にして、タンタルの還元粒子を得た。そして、このタンタルの還元粒子100gに纖維状(直径約 $8 \mu\text{m}$ 、長さ $100 \sim 300 \mu\text{m}$)のマグネシウム金属2gを良く混合した後、これに振動を与えながらリン酸水溶液を少量ずつ添加し、

団塊状の固形物を得た。マグネシウム金属の添加量は還元粒子に対して 14 体積% であった。団塊化するに要した水分量は 22 c c であり、リン酸のタンタル粒子に対する含有量は 150 p p m であった。この固形物を真空加熱炉で 850°C まで昇温し、1 時間保持した後に 1150°C まで昇温して 0.5 時間熱処理した。その後炉内にアルゴンガスを流通させてタンタル金属を酸化安定化処理した。ついで、炉から取り出した固形物をアルゴン気流中でロールクラッシャーで粗碎し、さらにピンドイスクミル、スーパーミクロンミルで粉碎し 150 μm 以下の粒度の凝集粒を得た。そして、塩酸、硝酸、フッ酸の混酸で、先の工程で生成した酸化マグネシウムと残存しているマグネシウムを溶解除去した。そして、さらに純水で洗浄し乾燥した。こうして得られた凝集粒からなる粉末の空孔分布を水銀圧入法で測定したところ、0.15 μm と 2.8 μm にピークが認められた。この凝集粒を成形密度が 5.0 g / c c になるようにプレス成形して成形体を得た。この成形体の空孔分布を水銀圧入法で測定したところ、0.2 μm と 2.5 μm にピークが認められた。また、空孔率は約 70 体積% であり、全空孔容積のうちの 1~20 μm の空孔径を有する空孔は 9 体積% であった。

【0021】[比較例1] ショウノウを添加しない以外は実施例1と同様にして、凝集粒を製造した。こうして得られた凝集粒からなる粉末の空孔分布を水銀圧入法で測定したところ、0.15 μm と 0.95 μm にピークが認められた。ついで、実施例1と同様にして成形体を得た。この成形体の空孔分布を水銀圧入法で測定したところ、0.1 μm にピークが認められ、0.8 μm 付近にごく弱いピークが認められた。また、空孔率は約 70 体積% であり、全空孔容積のうちの 1~20 μm の空孔径を有する空孔は 1 体積% 以下であった。.

【0022】[比較例2] 水素化マグネシウムを添加せずに熟凝集させ、その後、水素化マグネシウムを実施例2と同量添加した後、800°C で 2 時間脱酸素処理した以外は実施例2と同様にして、凝集粒を製造した。こうして得られた凝集粒からなる粉末の空孔分布を水銀圧入法で測定したところ、0.18 μm と 0.9 μm にピークが認められた。ついで、実施例2と同様にして成形体を得た。この成形体の空孔分布を水銀圧入法で測定したところ、0.15 μm にピークが認められ、0.8 μm 付近に弱いピークが認められた。また、空孔率は約 70 体積% であり、全空孔容積のうちの 1~20 μm の空孔径を有する空孔は 1 体積% 以下であった。

【0023】[比較例3] 繊維状のマグネシウムを添加せずに熟凝集させ、これを 150 μm 以下の粒径にした後、マグネシウムチップを 8 体積% 添加し、850°C で 2 時間脱酸素処理した以外は実施例3と同様にして、凝集粒を製造した。こうして得られた凝集粒からなる粉末の空孔分布を水銀圧入法で測定したところ、0.18 μ

m と 0.95 μm にピークが認められた。ついで、実施例3と同様にして成形体を得た。この成形体の空孔分布を水銀圧入法で測定したところ、0.1 μm の大きなピークと 0.8 μm 付近のごく弱いピークが認められた。

【0024】[実施例4] 実施例1の凝集粒に対してバインダーとしてショウノウを 3 重量% 添加したもの 15 mg を、成形密度が 5.0 g / c c になるようにプレス成形して成形体を得た。このようにして得られた成形体を、焼結密度が 5.5 ~ 5.6 g / c c となる温度で 20 分程度加熱して焼結させ、焼結体を製造した。この焼結体を、濃度 0.1 重量%、60°C のリン酸電解溶液中で、60 mA / g の電流密度で 30V まで昇圧して 120 分間処理し、化成酸化を行った。さらにこの焼結体に、25%、50%、62%、76% の硝酸マンガン水溶液を、濃度の薄い水溶液から 2 回ずつ、合計 8 回含浸した後、水蒸気雰囲気下において、105°C で 15 分間予熱し、ついで 220°C で 15 分間焼成した。このようにして得られたコンデンサーペレットをの CV 値、ESR を測定した。なお ESR 測定条件は、100 kHz、1.5 VDC、0.5 Vrms であった。測定結果を表1 に示す。

【0025】[実施例5] 使用した凝集粒を実施例2で得られたものとした以外は実施例4と同様にしてコンデンサーペレットを得て、このコンデンサーペレットの特性を測定した。測定結果を表1 に示す。

【0026】[実施例6] 使用した凝集粒を実施例3で得られたものとした以外は実施例4と同様にしてコンデンサーペレットを得て、このコンデンサーペレットの特性を測定した。測定結果を表1 に示す。

【0027】[比較例4] 使用した凝集粒を比較例1で得られたものとした以外は実施例4と同様にしてコンデンサーペレットを得て、このコンデンサーペレットの特性を測定した。測定結果を表1 に示す。

【0028】[比較例5] 使用した凝集粒を比較例2で得られたものとした以外は実施例4と同様にしてコンデンサーペレットを得て、このコンデンサーペレットの特性を測定した。測定結果を表1 に示す。

【0029】[比較例6] 使用した凝集粒を比較例3で得られたものとした以外は実施例4と同様にしてコンデンサーペレットを得て、このコンデンサーペレットの特性を測定した。測定結果を表1 に示す。

【0030】[比較例7] 比較例3で得られた凝集粒に、直径が 10 μm で長さが 30 μm のメタクリル酸エステルポリマー繊維を 3 wt % 添加混合して、成形密度が 5.0 g / c c になるように成形した以外は実施例4と同様にしてコンデンサーペレットを得て、このコンデンサーペレットの特性を測定した。測定結果を表1 に示す。

【0031】

【表1】

	CV値($10^3 \mu\text{F}\cdot\text{V/g}$)	ESR(Ω)
実施例 4	101	0.59
実施例 5	100	0.55
実施例 6	99	0.60
比較例 4	95	0.98
比較例 5	93	0.95
比較例 6	91	0.95
比較例 7	90	0.98

【0032】表1から明らかなように、実施例4～6で得られたコンデンサーペレットは、CV値が高く、低ESRであった。

【0033】

【発明の効果】以上説明したように本発明のニオブまたはタンタル粉末は大きな空孔を有する凝集粒からなり、個々の凝集粒においてはこの空孔と一次粒子間に存在する空隙とが互いにつながっているため、個々の凝集粒内部全体に電解質が浸透しやすくなる。よって、このようなニオブまたはタンタル粉末を使用してアノード電極を形成し、固体電解コンデンサーに使用すると、高容量で低ESRである固体電解コンデンサーが得られる。ま

た、本発明の製造方法においては、空孔を形成するための工程を別途必要しない。よって、本発明によれば、高容量で低ESRである固体電解コンデンサーを生産性よく提供することができる。

【図面の簡単な説明】

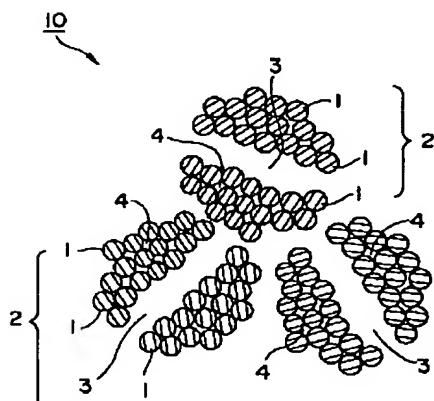
【図1】ニオブまたはタンタル粉末を模式的に示す断面図である。

【図2】ニオブまたはタンタル粉末の水銀圧入法による空孔分布を模式的に示すグラフである。

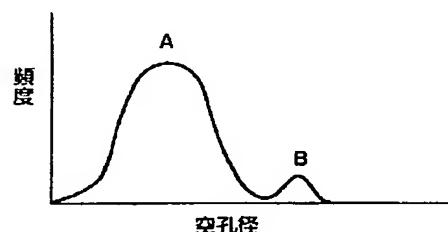
【符号の説明】

1…ニオブまたはタンタルの一次粒子、2…凝集粒、3…空孔、4…空隙、10…ニオブまたはタンタル粉末

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int.Cl. ⁷ C22C 27/02	識別記号 102 103	F I H01G 9/05	テーマコード (参考) 103 K
---	--------------------	------------------	-------------------------

F ターム(参考) 4K017 AA04 BA07 BB14 CA05 DA08
EA01 EA03
4K018 AA40 BA20 BB10 BC02 BC13
KA39